

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP04/52520

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE.17.1(a) OR (b)



REC'D 10 DEC 2004

WIPO

PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 48 062.5

Anmeldetag: 16. Oktober 2003

Anmelder/Inhaber: Symrise GmbH & Co KG,
37603 Holzminden/DE

Bezeichnung: Kurzkettige Enolester als Riechstoff-
Prekursoren

IPC: C 07 C, C 11 B, A 61 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 04. November 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Schäfer

BEST AVAILABLE COPY

Bremen
Patentanwälte
European Patent Attorneys
Dipl.-Ing. Gülfther Eisenführ
Dipl.-Ing. Dieter K. Speiser
Dr.-Ing. Werner W. Rabus
Dipl.-Ing. Jürgen Brügge
Dipl.-Ing. Jürgen Klinghardt
Dipl.-Ing. Klaus G. Göken
Jochen Ehlers
Dipl.-Ing. Mark Andres
Dipl.-Chem. Dr. Uwe Stickenböhmer
Dipl.-Ing. Stephan Keck
Dipl.-Ing. Johannes M. B. Wasiljeff
Patentanwalt
Dipl.-biotechnol. Heiko Sendrowski

Rechtsanwälte
Ulrich H. Sander
Christian Spintig
Sabine Richter
Harald A. Förster

Postfach 10 60 78
D-28060 Bremen
Martinistrasse 24
D-28195 Bremen
Tel. +49-(0)421-3635 0
Fax +49-(0)421-3378 788 (G3)
Fax +49-(0)421-3288 631 (G4)
mail@eisenfuhr.com
http://www.eisenfuhr.com

Hamburg
Patentanwalt
European Patent Attorney
Dipl.-Phys. Frank Meier

Rechtsanwälte
Rainer Böhm
Nicol Ehlers, LL. M.

München
Patentanwälte
European Patent Attorneys
Dipl.-Phys. Heinz Nöth
Dipl.-Wirt.-Ing. Rainer Fritsche
Lbm.-Chem. Gabriele Leißler-Gerstl
Dipl.-Ing. Olaf Ungerer
Patentanwalt
Dipl.-Chem. Dr. Peter Schuler

Berlin
Patentanwälte
European Patent Attorneys
Dipl.-Ing. Henning Christiansen
Dipl.-Ing. Joachim von Oppen
Dipl.-Ing. Jutta Kaden
Dipl.-Phys. Dr. Ludger Eckey

Alicante
European Trademark Attorney
Dipl.-Ing. Jürgen Klinghardt

Bremen, 15. Oktober 2003
Unser Zeichen: SA 5425-01DE UST/rab
Durchwahl: 0421/36 35 340

Anmelder/Inhaber: SYMRISE GMBH & CO. KG
Amtsaktenzeichen: Neuanmeldung

Symrise GmbH & Co. KG
Mühlenfeldstraße 1, 37603 Holzminden

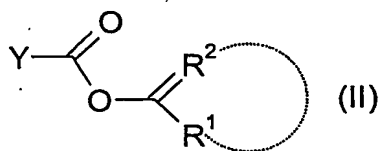
Kurzkettige Enolester als Riechstoff-Prekursoren

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter kurzkettiger Enolester als Prekursoren (precursor), zur gezielten Freisetzung organoleptisch aktiver Aldehyde oder Ketone. Bei den freigesetzten Aldehyden oder Ketonen handelt es sich im speziellen um Riechstoffe. Die Riechstoff-Prekursoren (Fragrance Precursor) sind erhältlich durch Umsetzung von Aldehyden oder Ketonen mit Carbonsäureanhydriden.

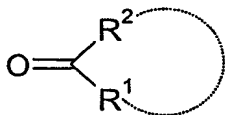
Die Erfindung betrifft zudem Verfahren zur Freisetzung eines Riechstoffs sowie (a) Kosmetische, Wasch- und/oder Reinigungs-Formulierungen und (b) Parfümöle, die die erfindungsgemäßen Fragrance Precursor umfassen.

Die prinzipielle Vorgehensweise zur Parfümierung von Konsumartikeln ist die, dass das Riechstoffe enthaltene Parfümöl direkt mit dem Produkt vermischt wird. Als Problem tritt hierbei auf, dass zahlreiche Substanzen und hierbei besonders auch Aldehyde und teilweise auch Ketone instabil unter den gegebenen Bedingungen sind, was zur teilweisen oder vollständigen Zersetzung dieser Moleküle im Laufe der Lagerung führt. Die Konsequenz hieraus ist, dass alle Substanzen, die dem oben beschriebenen Problem unterliegen, im Endprodukt sensorisch nur noch schwach oder gar nicht mehr wahrnehmbar sind. Dies kann in Einzelfällen zu einer inakzeptablen Veränderung des Gesamtgeruchseindrucks der Komposition führen.

Aus US 5,649,979 sind Enolester vom Typ (II) bekannt,

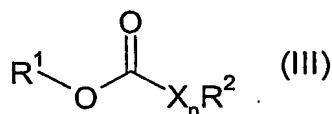


wobei Y einen unverzweigten oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₇ bis C₂₄ Rest darstellt, und einerseits R¹ = H und R² den Rest eines Riechstoffaldehydes R²CHO darstellt oder andererseits R¹ und R² Reste eines Riechstoffketons:



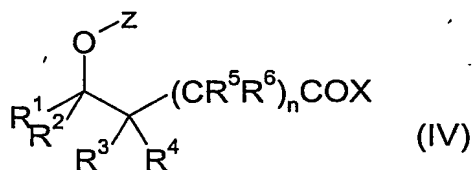
darstellen. Die beschriebenen Enolester setzen den Aldehyd oder das Keton langsam frei und werden für den Einsatz in Waschpulvern und Weichspülern beansprucht.

Die US 6,207,857 offenbart Enolester der Formel (III)



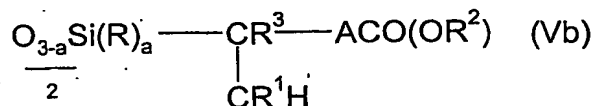
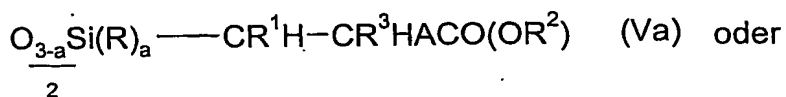
worin R^1 die Enolform eines näher definierten Aldehyds oder eines Ketons darstellt, X z.B. einen näher definierten Kohlenwasserstoffrest darstellt, R^2 z.B. einen näher definierten carbocyclischen oder heterocyclischen Rest oder COOY darstellt, wobei Y ein H-Atom, ein Metall oder R^3 ist, wobei R^3 der Rest eines Alkohols oder Phenols ist oder die gleiche Definition wie R^1 hat, und wobei n 0 oder 1 ist. Die Verbindungen der Formel (III) sollen nahezu geruchslos sein und unter Aktivierungsbedingungen eine oder mehrere Verbindungen freisetzen, die organoleptische und/oder antimikrobielle Eigenschaften besitzen. Des Weiteren setzen die Fragrance Precursor der Formel (III) die aktiven Moleküle relativ langsam frei.

Weiterhin sind aus US 6,479,682 geschützte Hydroxyester der Formel (IV) bekannt



worin die Substituenten näher definierte Bedeutungen besitzen. Die Verbindungen der Formel (IV) zerfallen in 2 Stufen, zuerst wird die "Schutzgruppe" Z abgespalten und ein Hydroxyester gebildet, und in einem zweiten Schritt zyklisiert der Hydroxyester zu dem entsprechenden Lacton und spaltet dabei einen Alkohol, Aldehyd oder Keton ab. Die Verbindungen der Formel (IV) sollen nahezu geruchslos sein und auch hier erfolgt die Freisetzung der aktiven Moleküle langsam.

Die US 6,262,287 offenbart Siloxane der Formel (Va) und (Vb)

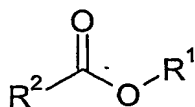


5 worin die Reste eine näher definierte Bedeutung haben. Die offenbarten Verbindungen der Formeln (Va) und (Vb) sind nahezu geruchslos und werden durch den Kontakt mit Haut oder durch Lipasen so gespalten, dass Riechstoffalkohole oder Aldehyde oder Ketone freigesetzt werden.

10 Der vorstehend gewürdigte Stand der Technik zeigt, dass bereits eine Reihe von Fragrance Precursoren bekannt sind, die mittels einer Esterfunktionalität die Enolform eines Aldehyds oder Ketons binden und nach Aktivierung den Aldehyd oder das Keton langsam, d.h. über einen Zeitraum von mehreren Strunden oder Tagen, freisetzen. Nachteiligerweise eignen sich die Fragrance Precursor, wie sie in der US 5,649,979, US 6,207,857, US 6,479,682 und US 6,262,287 offenbart sind, nicht für die nahezu spontane Freisetzung eines Aldehydes oder Ketons nach Aktivierung.

15 Es war deshalb die primäre Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Verwendung von Verbindungen als Fragrance Precursor anzugeben, die nach Einarbeitung in ein Produkt eine sehr viel höhere Lagerstabilität aufweisen, als die korrespondierenden (über ihre Enolform gebundenen) Aldehyde oder Ketone, und welche nach Aktivierung (Spaltung) die Aldehyde oder Ketone nahezu spontan freisetzen.

20 Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch die Verwendung einer Verbindung der Formel I



in der

R¹ der Rest (a) der Enolform eines Aldehyds mit 6 oder mehr C-Atomen oder
(b) eines Ketons mit 10 oder mehr C-Atomen ist

und

R² eine (a) verzweigte oder unverzweigte C₁ bis C₄ Alkylgruppe oder (b) verzweigte oder unverzweigte C₂ bis C₄ Alkylengruppe ist,

als Riechstoff-Prekursor (fragrance precursor).

R² kann hierbei insbesondere sein:

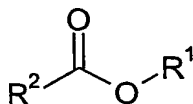
(a) Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl. Bevorzugt sind insoweit jedoch die Alkylreste Methyl, Ethyl, n-Propyl und iso-Butyl und besonders bevorzugt die Alkylreste Methyl, Ethyl.

(b) Ethenyl, Methylethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 1-Butenyl, 3-Butenyl. Bevorzugt sind insoweit jedoch die Alkylreste Ethenyl, Methylethenyl, 1-Propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-1-propenyl und besonders bevorzugt die Alkylreste Ethenyl, Methylethenyl und 1-Propenyl.

Überraschenderweise besitzen die erfindungsgemäß als Fragrance Precursor zu verwendenden Verbindungen der Formel (I) im Gegensatz zu den korrespondierenden Aldehyden oder Ketonen eine gute Lagerstabilität in (a) sauren, oxidativen Medien und (b) in alkalischen Medien mit einem Wassergehalt \leq 10%. Die Lagerstabilität in sauren, oxidativen Medien ist insoweit überraschend, da in US 3923247 und Gerasimovich, T.B. et al. Natural'nykh Dushistykh Veshchestv, 1965, 38-42 beschrieben ist, dass Enolacetate in Gegenwart von 6N H₂SO₄ hydrolysiert werden.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Freisetzung eines Riechstoffs, mit folgenden Schritten:

- Bereitstellen einer Verbindung der Formel I



5 in der

R^1 der Rest (a) der Enolform eines Aldehyds mit 6 oder mehr C-Atomen oder (b) eines Ketons mit 10 oder mehr C-Atomen ist

und

R^2 eine (a) verzweigte oder unverzweigte C_1 bis C_4 Alkylgruppe oder (b) verzweigte oder unverzweigte C_2 bis C_4 Alkylengruppe ist,

- Herstellen einer Formulierung, die die Verbindung der Formel I und ein Medium umfasst, so dass die Verbindung der Formel I in der Formulierung stabil ist,

- Behandeln der Formulierung, so dass die Verbindung der Formel I zerfällt und den Riechstoff freisetzt.

Den vorteilhaften Lagerstabilitäten entsprechend ist das Medium vorteilhafterweise (a) sauer und oxidativ oder es ist (b) alkalisch und besitzt einen Wassergehalt ≤ 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Mediums.

Die Behandlung der Formulierung umfasst dann vorzugsweise einen Schritt, in dem

- im Falle (a) der pH-Wert der Formulierung auf einen Wert $\geq 8,5$ angehoben wird

bzw.

- im Falle (b) der Wassergehalt der Formulierung auf > 10 Gew.-% angegeben wird.

Auf diese Weise wird dafür gesorgt, dass die Verbindung der Formel I spontan
5 zerfällt und den Riechstoff freisetzt

Die Formulierung selbst ist vorzugsweise

im Falle (a) aus der Gruppe ausgewählt, die besteht aus: Entwicklermasse für
permanentes Haarfärbemittel, Dauerwellenfixierung, Bleichcreme, Aknecreme,
Sanitärreiniger und Oberflächenreiniger

10 bzw.

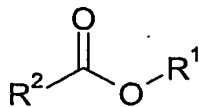
im Falle (b) aus der Gruppe ausgewählt, die besteht aus: Flüssigwaschmittel
für Verpackungen in wasserlöslicher Folie, Deo- oder Antiperspirantsticks und
Seifen.

Dieser Aspekt wird weiter unten im Detail erläutert.

15 Für den Fall (a) erfolgt die Aktivierung und somit nahezu spontane Zersetzung
der als Fragrance Precursor zu verwendenden Verbindungen der Formel (I)
und die damit einhergehende Freisetzung eines Aldehyds oder Ketons somit
vorzugsweise durch die unmittelbare Anhebung des pH-Wertes in den alkali-
schen Bereich mit einem resultierenden pH-Wert ≥ 8.5 . Für den Fall (b) erfolgt
20 die Aktivierung vorzugsweise durch Zugabe von Wasser, und als Folge davon
findet eine nahezu spontane Zersetzung der als Fragrance Precursor zu ver-
wendenden Verbindungen der Formel (I) statt.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch kosmetische, Wasch- und/oder Reini-
gungs-Formulierungen, umfassend oder bestehend aus:

- 25 - einer Verbindung der Formel I



in der

R^1 der Rest (a) der Enolform eines Aldehyds mit 6 oder mehr C-Atomen oder
(b) eines Ketons mit 10 oder mehr C-Atomen

5 und

R^2 eine (a) verzweigten oder unverzweigte C_1 bis C_4 Alkylgruppe oder (b)
verzweigte oder unverzweigte C_2 bis C_4 Alkylengruppe ist

sowie

10 - einem Medium bestehend aus weiteren bzw. den weiteren
Formulierungsbestandteilen,

wobei der Anteil der Verbindung der Formel I an der Formulierung geringer ist
als 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Formulierung und wobei
das Medium so ausgewählt ist, dass die Verbindung der Formel I in der For-
mulierung stabil ist.

15 Hinsichtlich der Verbindung der Formel I und ihrer bevorzugten Ausgestaltung
gelten wieder die weiter oben gemachten Ausführungen.

Vorteilhafterweise – und aus den oben genannten Gründen - ist in einer erfin-
dungsgemäßen Formulierung das Medium entweder (a) sauer und oxidativ
oder es ist (b) alkalisch und besitzt einen Wassergehalt ≤ 10 Gew.-%, bezo-
20 gen auf die Gesamtmasse des Mediums.

Die Formulierung ist dann vorzugsweise im Falle (a) aus der Gruppe ausge-
wählt, die besteht aus: Entwicklermasse für permanentes Haarfärbemittel,

Dauerwellenfixierung, Bleichcreme, Aknecreme, Sanitärreiniger und Oberflächenreiniger

bzw.

im Falle (b) aus der Gruppe ausgewählt, die besteht aus Flüssigwaschmittel für Verpackungen in wasserlöslicher Folie, Deo- oder Antiperspirantsticks und Seifen.

Vorteilhafterweise ist in einer erfindungsgemäßen Formulierung

(a) die Verbindung der Formel I in dem Medium dispergiert oder gelöst

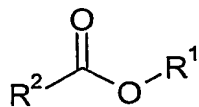
und/oder

(b) die Verbindung der Formel I als Bestandteil eines Parfümöls (siehe dazu unten) eingesetzt, das in dem Medium dispergiert oder gelöst ist,

Dabei ist im Falle (b) das Parfümöl gegebenenfalls (i) an einem Trägerstoff adsorbiert, (ii) mikroverkapselt oder (iii) sprühgetrocknet oder es ist (iv) als Einschluss-Komplex oder (v) Extrusions-Produkt eingesetzt oder (vi) geccoatet.

Die Erfindung betrifft auch ein Parfümöl selbst, wobei dieses umfasst:

- eine Verbindung der Formel I



in der

R^1 der Rest (a) der Enolform eines Aldehyds mit 6 oder mehr C-Atomen oder
(b) eines Ketons mit 10 oder mehr C-Atomen

und

R^2 eine (a) verzweigte oder unverzweigte C_1 bis C_4 Alkylgruppe oder (b) verzweigte oder unverzweigte C_2 bis C_4 Alkylengruppe ist

sowie

5 - einen oder mehrere Riechstoffe,

wobei der Anteil der Verbindungen der Formel I an dem Parfümöl mindestens 0,1 Gew-% beträgt, bezogen auf die Gesamtmasse des Parfümöls.

Das erfindungsgemäße Parfümöl ist dabei gegebenenfalls (i) an einem Trägerstoff adsorbiert, (ii) mikroverkapselt oder (iii) sprühgetrocknet oder es ist
10 (iv) als Einschluss-Komplex oder (v) Extrusions-Produkt eingesetzt oder (vi) gecoatet.

Weitere detaillierte Ausführungen zu den erfindungsgemäßen Parfümölen, die insbesondere zur Herstellung erfindungsgemäßer Formulierungen, zur Durchführung erfindungsgemäßer Verfahren und bei der erfindungsgemäßen Verwendung eingesetzt werden können, finden sich weiter unten. Es versteht
15 sich, dass sämtliche im Rahmen des vorliegenden Textes gegebenen Erläuterungen zu den (bevorzugt) zu verwendenden Verbindungen der Formel I sämtliche Aspekte der Erfindung betreffen (Verwendung, Verfahren, Formulierung, Parfümöl etc.)

20 Nicht limitierende Beispiele an Aldehyden, die vorzugsweise nach Spaltung einer erfindungsgemäß als Fragrance Precursor zu verwendenden Verbindung der Formel (I) freigesetzt werden, seien im folgenden genannt:

Phenylacetaldehyd, p-Methylphenylacetaldehyd, p-Isopropylphenylacetaldehyd, Methylnonyl acetaldehyd, phenylpropanal, 3-(4-t-Butylphenyl)-2-methylpropanal (Lilial), 3-(4-t-Butylphenyl)-propanal (Bourgeonal), 3-(4-Methoxyphenyl)-2-methylpropanal (Canthoxal), 3-(4-Isopropylphenyl)-2-methylpropanal (Cymal), 3-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-2-methylpropanal

(Helional), 3-(4-Ethylphenyl)-2,2-dimethylpropanal (Floralozone), Phenylbutanal, 3-Methyl-5-phenylpentanal, Hexanal, trans-2-Hexenal, cis-Hex-3-enal, Heptanal, cis-4-Heptenal, 2-Ethyl-2-heptenal, 2,6-Dimethyl-5-heptenal (Melon), 2,4-Heptadienal, Octanal, 2-Octenal, cis-5-Octenal, 3,7-Dimethyloctanal, 3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-al, 3,7-Dimethyl-2,6-octadien-3-al, 3,7-Dimethyl-6-octenal (Citronellal), 3,7-Dimethyl-7-hydroxyoctan-1-al (Hydroxy Citronellal), Nonanal, cis-6-Nonenal, 2,4-Nonadienal, 2,6-Nonadienal, Decanal, 2-Methyldecanal, 4-Decenal, 9-Decenal, 2,4-Decadienal, Undecanal, 2-Methylundecanal, 2,6,10-Trimethyl-9-undecenal (Adoxal), Undec-10-enylaldehyd, Undec-8-enanal, Dodecanal, Tridecanal, Tetradecanal, Anisaldehyd, Zimtaldehyd, α -Amylzimtaldehyd, α -Hexylzimtaldehyd, Methoxylimtaldehyd, Isocyclocitral, Citronellyloxyacetaldehyd, Cortexaldehyd, Cuminaldehyd, Cyclamenaldehyd, Florhydral, Heliotropin, Hydratropaaldehyd, Vanillin, Ethylvanillin, Benzaldehyd, p-Methylbenzaldehyd, 3,4-Dimethoxybenzaldehyd, 3- und 4-(4-Hydroxy-4-methylpentyl)-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd (Lyral), 2,4-Dimethyl-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd (Triplal), l-Methyl-3-(4-methylpentyl)-3-cyclohexencarboxaldehyd (Vernaldehyd) oder p-Methylphenoxyacetaldehyd (Xi aldehyd) ist.

Nicht limitierende Beispiele an Ketonen, die nach Spaltung einer erfindungsgemäß als Fragrance Precursor zu verwendenden Verbindung der Formel (I) freigesetzt werden, seien im folgenden genannt:

α -Damascon, β -Damascon, δ -Damascon, β -Damascenon, Muscon, 6,7-Dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4(5H)-indanon (Cashmeran), cis-Jasmon, Dihydrojasmon, α -Ionon, β -Ionon, Dihydro- β -ionon, γ -Methylionon, α -iso-Methylionon, 4-(3,4-methylendioxyphenyl)butan-2-on, 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on, Methyl- β -naphthylketon, Methylcedrylketon, 6-Acetyl-1,1,2,4,4,7-hexamethyltetralin (Tonalid), l-Carvon, 5-Cyclohexadecen-1-on, Acetophenon, Decaton, p-Hydroxyphenylbutan-2-on, 2-[2-(4-Methyl-3-cyclohexenyl-1-yl)propyl]cyclopentan-2-on, 2-sec-Butylcyclohexanon, β -Dihydroionon, Allylionon, α -Iron, α -Ceton, α -Irison, Acetanisol, Geranylacetone, 1-(2-Methyl-5-isopropyl-2-cyclohexenyl)-1-propanon, Acetyldiisoamylen, Methylcyclocitron, 4-t-Pentylcyclohexanon, p-t-Butylcyclohexanon, o-t-

Butylcyclohexanon, Ethylamylketon, Ethylpentylketon, Menthon, Methyl-7,3-Dihydro-2H-1,5-benzodioxepin-3-on, Fenchon.

Aus den angegebenen Aldehyden und Ketonen ergeben sich selbstverständlich – nach Überführung in ihre jeweilige Enolform – die Reste R^1 in der Formel I.

Die nahezu spontane Freisetzung eines Aldehyds oder Ketons nach Spaltung der erfindungsgemäßen als Fragrance Precursor zu benutzenden Verbindungen der Formel (I) kann zur Behandlung (z.B. Beduftung) von einer Fülle an Substraten, wie z.B. Haare, menschliche Haut, Wäsche und harte Oberflächen, benutzt werden.

Beispiele für Riechstoffe, mit denen sich die erfindungsgemäß als Fragrance Precursor zu verwendenden Verbindungen der Formel (I) vorteilhaft kombinieren lassen, finden sich z.B. in S. Arctander, Perfume and Flavor Materials, Vol. I und II, Montclair, N. J., 1969, Selbstverlag oder K. Bauer, D. Garbe und H. Surburg, Common Fragrance and Flavor Materials, 3rd. Ed., Wiley-VCH, Weinheim 1997.

Im einzelnen seien genannt:

Extrakte aus natürlichen Rohstoffen wie Etherische Öle, Concretes, Absolues, Resine, Resinoide, Balsame, Tinkturen wie z. B. Ambratinktur; Amyrisöl; Angelicasamenöl; Angélicawurzelöl; Anisöl; Baldrianöl; Basilikumöl; Baummoos - Absolve; Bayöl; Beifußöl; Benzoeresin; Bergamotteöl; Bienenwachs-Absolve; Birkenteeröl; Bittermandelöl; Bohnenkrautöl; Buccoblätteröl; Cabreuvaöl; Cadeöl; Calmusöl; Campheröl; Canangaöl; Cardamomenöl; Cascarillaöl; Cassiaöl; Cassie-Absolve; Castoreum-absolve; Cedernblätteröl; Cedernholzöl; Cistusöl; Citronellöl; Citronenöl; Copaivabalsam; Copaivabalsamöl; Corianderöl; Costuswurzelöl; Cuminöl; Cypressenöl; Davanaöl; Dillkrautöl; Dillsamenöl; Eau de brouts-Absolve; Eichenmoos-Absolve; Elemiöl; Estragonöl; Eucalyptus-citriodora-Öl; Eucalyptusöl; Fenchelöl; Fichtennadelöl; Galbanumöl; Galbanumresin; Geraniumöl; Grapefruitöl; Guajakholzöl; Gurjunbalsam; Gurjun-

balsamöl; Helichrysum-Absolue; Helichrysumöl; Ingweröl; Iriswurzel-Absolue; Iriswurzelöl; Jasmin-Absolue; Kalmusöl; Kamillenöl blau; Kamillenöl römisch; Karottensamenöl; Kaskarillaöl; Kiefernadelöl; Krauseminzöl; Kümmelöl; Labdanumöl; Labdanum-Absolue; Labdanumresin; Lavandin-Absolue; Lavandinöl; Lavendel-Absolue; Lavendelöl; Lemongrasöl; Liebstocköl; Limetteöl destilliert; Limetteöl gepreßt; Linaloeöl; Litsea-cubeba-Öl; Lorbeerblätteröl; Macisöl; Majoranöl; Mandarinenöl; Massoirindenöl; Mimosa-Absolue; Moschuskörneröl; Moschustinktur; Muskateller-Salbei-Öl; Muskatnußöl; Myrrhen-Absolue; Myrrhenöl; Myrtenöl; Nelkenblätteröl; Nelkenblütenöl; Neroliöl; Olibanum-Absolue; Olibanumöl; Opopanaxöl; Orangenblüten-Absolue; Orangenöl; Origanumöl; Palmarosaöl; Patchouliöl; Perillaöl; Perubalsamöl; Petersilienblätteröl; Petersiliensamenöl; Petitgrainöl; Pfefferminzöl; Pfefferöl; Pimentöl; Pineöl; Poleyöl; Rosen-Absolue; Rosenholzöl; Rosenöl; Rosmarinöl; Salbeiöl dalmatinisch; Salbeiöl spanisch; Sandelholzöl; Selleriesamenöl; Spiklavendelöl; Sternanisöl; Styraxöl; Tagetesöl; Tannennadelöl; Tea-tree-Öl; Terpentinöl; Thymianöl; Tolubalsam; Tonka-Absolue; Tuberosen-Absolue; Vanilleextrakt; Veilchenblätter-Absolue; Verbenaöl; Vetiveröl; Wacholderbeeröl; Weinhefenöl; Wermutöl; Wintergrünöl; Ylangöl; Ysopöl; Zibet-Absolue; Zimtblätteröl; Zimtrindenöl; sowie Fraktionen davon, bzw. daraus isolierten Inhaltsstoffen;

Einzel-Riechstoffe aus der Gruppe der Kohlenwasserstoffe, wie z.B. 3-Caren; α -Pinen; β -Pinen; α -Terpinen; γ -Terpinen; p-Cymöl; Bisabolen; Camphen; Caryophyllen; Cedren; Farnesen; Limonen; Longifolen; Myrcen; Ocimen; Valencen; (E,Z)-1,3,5-Undecatrien;

der aliphatischen Alkohole wie z. B. Hexanol; Octanol; 3-Octanol; 2,6-Dimethylheptanol; 2-Methylheptanol, 2-Methyloctanol; (E)-2-Hexenol; (E)- und (Z)-3-Hexenol; 1-Octen-3-ol; Gemisch von 3,4,5,6,6-Pentamethyl-3/4-hepten-2-ol und 3,5,6,6-Tetramethyl-4-methyleneheptan-2-ol; (E,Z)-2,6-Nonadienol; 3,7-Dimethyl-7-methoxyoctan-2-ol; 9-Decenol; 10-Undecenol; 4-Methyl-3-decen-5-ol; der aliphatischen Aldehyde und deren 1,4-Dioxacycloalken-2-one wie z. B. Hexanal; Heptanal; Octanal; Nonanal; Decanal; Undecanal; Dodecanal; Tridecanal; 2-Methyloctanal; 2-Methylnonanal; (E)-2-Hexenal; (Z)-4-Heptenal; 2,6-Dimethyl-5-heptenal; 10-Undecenal; (E)-4-Decenal; 2-

Dodecenal; 2,6,10-Trimethyl-5,9-undecadienal; Heptanaldiethylacetal; 1,1-Dimethoxy-2,2,5-trimethyl-4-hexen; Citronellyloxyacetaldehyd;

der aliphatischen Ketone und deren Oxime wie z.B. 2-Heptanon; 2-Octanon; 3-Octanon; 2-Nonanon; 5-Methyl-3-heptanon ; 5-Methyl-3-heptanonoxim; 2,4,4,7-Tetramethyl-6-octen-3-on; der aliphatischen schwefelhaltigen Verbindungen wie z.B. 3-Methylthiohexanol; 3-Methylthiohexylacetat; 3-Mercaptohexanol; 3-Mercaptohexylacetat; 3-Mercaptohexylbutyrat; 3-Acetylthiohexylacetat; 1-Menthen-8-thiol;

der aliphatischen Nitrile wie z.B. 2-Nonensäurenitril; 2-Tridecensäurenitril; 2,12-Tridecensäurenitril; 3,7-Dimethyl-2,6-octadiensäurenitril; 3,7-Dimethyl-6-octensäurenitril;

der aliphatischen Carbonsäuren und deren Ester wie z.B. (E)- und (Z)-3-Hexenylformiat; Ethylacetoacetat; Isoamylacetat; Hexylacetat; 3,5,5-Trimethylhexylacetat; 3-Methyl-2-butenylacetat; (E)-2-Hexenylacetat; (E)- und (Z)-3-Hexenylacetat; Octylacetat; 3-Octylacetat; 1-Octen-3-ylacetat; Ethylbutyrat; Butylbutyrat, ; Isoamylbutyrat; Hexylbutyrat; (E)- und (Z)-3-Hexenylisobutyrat; Hexylcrotonat; Ethylisovalerianat; Ethyl-2-methylpentanoat; Ethylhexanoat; Allylhexanoat; Ethylheptanoat; Allylheptanoat; Ethyloctanoat; Ethyl-(E,Z)-2,4-decadienoat; Methyl-2-octinat; Methyl-2-noninat; Allyl-2-isoamylloxyacetat; Methyl-3,7-dimethyl-2,6-octadienoat;

der acyclischen Terpenalkohole wie z.B. Citronellol; Geraniol; Nerol; Linalool; Lavadulol; Nerolidol; Farnesol; Tetrahydrolinalool; Tetrahydrogeraniol; 2,6-Dimethyl-7-octen-2-ol; 2,6-Dimethyloctan-2-ol; 2-Methyl-6-methylen-7-octen-2-ol; 2,6-Dimethyl-5,7-octadien-2-ol; 2,6-Dimethyl-3,5-octadien-2-ol; 3,7-Dimethyl-4,6-octadien-3-ol; 3,7-Dimethyl-1,5,7-octatrien-3-ol . 2,6-Dimethyl-2,5,7-octatrien-1-ol; sowie deren Formiate, Acetate, Propionate, Isobutyrate, Butyrate, Isovalerianate, Pentanoate, Hexanoate, Crotonate, Tiglinate, 3-Methyl-2-butenolate;

der acyclischen Terpenaldehyde und -ketone wie z.B. Geranial; Neral; Citronellal; 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal; 7-Methoxy-3,7-dimethyloctanal; 2,6,10-Trimethyl-9-undecenal; Geranylaceton; sowie die Dimethyl- und Diethylacetale von Geranial, Neral, 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal;

5 der cyclischen Terpenalkohole wie z.B. Menthol; Isopulegol; alpha-Terpineol; Terpinenol-4; Menthane-8-ol; Menthane-1-ol; Menthane-7-ol; Borneol; Isoborneol; Linalooloxid; Nopol; Cedrol; Ambrinol; Vetiverol; Guajol; sowie deren Formiate, Acetate, Propionate, Isobutyrate, Butyrate, Isovalerianate, Pentanoate, Hexanoate, Crotonate, Tiglinate, 3-Methyl-2-butenate;

10 der cyclischen Terpenaldehyde und -ketone wie z.B. Menthon; Isomenthon; 8-Mercaptomenthane-3-on; Carvon; Campher; Fenchon; alpha-Ionon; beta-Ionon; alpha-n-Methylionon; beta-n-Methylionon; alpha-Isomethylionon; beta-Isomethylionon; alpha-Iron; alpha-Damascon; beta-Damascon; beta-Damascenon; delta-Damascon; gamma-Damascon; 1-(2,4,4-Trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-2-buten-1-on; 1,3,4,6,7,8a-Hexahydro-1,1,5,5-tetramethyl-2H-2,4a-methanonaphthalen-8(5H)-on; Nootkaton; Dihydronootkaton; alpha-Sinensal; beta-Sinensal; Acetyliertes Cedernholzöl (Methylcedrylketon);

15

der cyclischen Alkohole wie z.B. 4-tert.-Butylcyclohexanol ; 3,3,5-Trimethylcyclohexanol; 3-Isocamphylcyclohexanol; 2,6,9-Trimethyl-22,25,E9-cyclododecatrien-1-ol; 2-Isobutyl-4-methyltetrahydro-2H-pyran-4-ol;

20

der cycloaliphatischen Alkohole wie z.B. alpha,3,3-Trimethylcyclohexylmethanol; 2-Methyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)butanol; 2-Methyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-2-buten-1-ol; 2-Ethyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-2-buten-1-ol; 3-Methyl-5-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-pentan-2-ol; 3-Methyl-5-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-4-penten-2-ol; 3,3-Dimethyl-5-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-4-penten-2-ol; 1-(2,2,6-Trimethylcyclohexyl)pentan-3-ol; 1-(2,2,6-Trimethylcyclohexyl)hexan-3-ol;

25

der cyclischen und cycloaliphatischen Ether wie z.B. Cineol; Cedrylmethylether; Cyclododecylmethylether; (Ethoxymethoxy)cyclododecan; alpha-Cedrenepoxid; 3a,6,6,9a-Tetramethyldodecahydronaphtho[2,1-b]furan; 3a-Ethyl-6,6,9a-trimethyldodecahydronaphtho[2,1-b]furan; 1,5,9-Trimethyl-13-oxabicyclo[10.1.0]trideca-4,8-dien; Rosenoxid; 2-(2,4-Dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)-5-methyl-5-(1-methylpropyl)-1,3-dioxan;

der cyclischen Ketone wie z.B. 4-tert.-Butylcyclohexanon; 2,2,5-Trimethyl-5-pentylcyclopentanon; 2-Heptylcyclopentanon; 2-Pentylcyclopentanon; 2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-on; 3-Methyl-cis-2-penten-1-yl-2-cyclopenten-1-on; 3-Methyl-2-pentyl-2-cyclopenten-1-on; 3-Methyl-4-cyclopentadecenon; 3-Methyl-5-cyclopentadecenon; 3-Methylcyclopentadecanon; 4-(1-Ethoxyvinyl)-3,3,5,5-tetramethylcyclohexanon; 4-tert.-Pentylcyclohexanon; 5-Cyclohexadecen-1-on; 6,7-Dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4(5H)-indanon; 5-Cyclohexadecen-1-on; 8-Cyclohexadecen-1-on; 9-Cycloheptadecen-1-on; Cyclopentadecanon;

der cycloaliphatischen Aldehyde wie z.B. 2,4-Dimethyl-3-cyclohexencarbaldehyd; 2-Methyl-4-(2,2,6-trimethyl-cyclohexen-1-yl)-2-butenal; 4-(4-Hydroxy-4-methylpentyl)-3-cyclohexencarbaldehyd; 4-(4-Methyl-3-penten-1-yl)-3-cyclohexencarbaldehyd;

der cycloaliphatischen Ketone wie z. B. 1-(3,3-Dimethylcyclohexyl)-4-penten-1-on; 1-(5,5-Dimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-4-penten-1-on; 2,3,8,8-Tetramethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-2-naphthalenylmethylketon; Methyl-2,6,10-trimethyl-2,5,9-cyclododecatrienylketon; tert.-Butyl-(2,4-dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)keton;

der Ester cyclischer Alkohole wie z.B. 2-tert-Butylcyclohexylacetat; 4-tert-Butylcyclohexylacetat; 2-tert-Pentylcyclohexylacetat; 4-tert-Pentylcyclohexylacetat; Decahydro-2-naphthylacetat; 3-Pentyltetrahydro-2H-pyran-4-ylacetat; Decahydro-2,5,5,8a-tetramethyl-2-naphthylacetat; 4,7-Methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-5, bzw. 6-indenylacetat; 4,7-Methano-3a,4,5,6,7,7a--

hexahydro-5, bzw. 6-indenylpropionat; 4,7-Methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-5, bzw. 6-indenylisobutytrat; 4,7-Methano-octahydro-5, bzw. 6-indenylacetat;

der Ester cycloaliphatischer Carbonsäuren wie z. B. Allyl-3-cyclohexylpropionat; Allylcyclohexyloxyacetat; Methyl-dihydrojasmonat; Methyl-jasmonat; Methyl-2-hexyl-3-oxocyclopentancarboxylat; Ethyl-2-ethyl-6,6-dimethyl-2-cyclohexencarboxylat; Ethyl-2,3,6,6-tetramethyl-2-cyclohexencarboxylat; Ethyl-2-methyl-1,3-dioxolan-2-acetat;

der aromatischen Kohlenwasserstoffe wie z. B. Styrol und Diphenylmethan;

der araliphatischen Alkohole wie z.B. Benzylalkohol; 1-Phenylethylalkohol; 2-Phenylethylalkohol; 3-Phenylpropanol; 2-Phenylpropanol; 2-Phenoxyethanol; 2,2-Dimethyl-3-phenylpropanol; 2,2-Dimethyl-3-(3-methylphenyl)propanol; 1,1-Dimethyl-2-phenylethylalkohol; 1,1-Dimethyl-3-phenylpropanol; 1-Ethyl-1-methyl-3-phenylpropanol; 2-Methyl-5-phenylpentanol; 3-Methyl-5-phenylpentanol; 3-Phenyl-2-propen-1-ol; 4-Methoxybenzylalkohol; 1-(4-Isopropylphenyl)ethanol;

der Ester von araliphatischen Alkoholen mit aliphatischen Carbonsäuren wie z.B.; Benzylacetat; Benzylpropionat; Benzylisobutytrat; Benzylisovalerianat; 2-Phenylethylacetat; 2-Phenylethylpropionat; 2-Phenylethylisobutytrat; 2-Phenylethylisovalerianat; 1-Phenylethylacetat; alpha-Trichlormethylbenzylacetat; alpha,alpha-Dimethylphenylethylacetat; alpha,alpha-Dimethylphenylethylbutyrat; Cinnamylacetat; 2-Phenoxyethylisobutytrat; 4-Methoxybenzylacetat; der araliphatischen Ether wie z.B. 2-Phenylethylmethylether; 2-Phenylethylisoamylether; 2-Phenylethyl-1-ethoxyethylether; Phenylacetaldehyddimethylacetal; Phenylacetaldehyddiethylacetal; Hydratropaaldehyddimethylacetal; Phenylacetaldehydglycerinacetal; 2,4,6-Trimethyl-4-phenyl-1,3-dioxane; 4,4a,5,9b-Tetrahydroindeno[1,2-d]-m-dioxin; 4,4a,5,9b-Tetrahydro-2,4-dimethylindeno[1,2-d]-m-dioxin;

der aromatischen oder araliphatischen Aldehyde wie z. B. Benzaldehyd; Phenylacetaldehyd; 3-Phenylpropanal; Hydratropaaldehyd; 4-Methylbenzaldehyd; 4-Methylphenylacetaldehyd; 3-(4-Ethylphenyl)-2,2-dimethylpropanal; 2-Methyl-3-(4-isopropylphenyl)propanal; 2-Methyl-3-(4-tert.-butylphenyl)propanal; 3-(4-tert.-Butylphenyl)propanal; Zimtaldehyd; alpha-Butylzimtaldehyd; alpha-Amyl-
5 zimtaldehyd; alpha-Hexylzimtaldehyd; 3-Methyl-5-phenylpentanal; 4-Methoxybenzaldehyd; 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd; 4-Hydroxy-3-ethoxybenzaldehyd; 3,4-Methylendioxybenzaldehyd; 3,4-Dimethoxybenzaldehyd; 2-Methyl-3-(4-methoxyphenyl)propanal; 2-Methyl-3-(4-methylendioxyphenyl)propanal;

der aromatischen und araliphatischen Ketone wie z.B. Acetophenon; 4-Methylacetophenon; 4-Methoxyacetophenon; 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylacetophenon; 4-Phenyl-2-butanon; 4-(4-Hydroxyphenyl)-2-butanon; 1-(2-Naphthalenyl)ethanon; Benzophenon; 1,1,2,3,3,6-Hexamethyl-5-indanylmethylketon; 6-tert.-Butyl-1,1-dimethyl-4-indanylmethylketon; 1-[2,3-dihydro-1,1,2,6-tetramethyl-3-(1-methylethyl)-1H-5-indenyl]ethanon; 5',6',7',8'-Tetrahydro-3',5',5',6',8',8'-hexamethyl-2-acetonaphthon;

der aromatischen und araliphatischen Carbonsäuren und deren Ester wie z.B. Benzoessäure; Phenylelessigsäure; Methylbenzoat; Ethylbenzoat; Hexylbenzoat; Benzylbenzoat; Methylphenylacetat; Ethylphenylacetat; Geranylphenylacetat; Phenylethylphenylacetat; Methylcinnamat; Ethylcinnamat; Benzylcinnamat; Phenylethylcinnamat; Cinnamylcinnamat; Allylphenoxyacetat; Methylsalicylat; Isoamylsalicylat; Hexylsalicylat; Cyclohexylsalicylat; Cis-3-Hexenylsalicylat; Benzylsalicylat; Phenylethylsalicylat; Methyl-2,4-dihydroxy-3,6-dimethylbenzoat; Ethyl-3-phenylglycidat; Ethyl-3-methyl-3-phenylglycidat;

der stickstoffhaltigen aromatischen Verbindungen wie z.B. 2,4,6-Trinitro-1,3-dimethyl-5-tert.-butylbenzol; 3,5-Dinitro-2,6-dimethyl-4-tert.-butylacetophenon; Zimtsäurenitril; 5-Phenyl-3-methyl-2-pentensäurenitril; 5-Phenyl-3-methylpentensäurenitril; Methylantranilat; Methy-N-methylantranilat; Schiff'sche Basen von Methylantranilat mit 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal, 2-Methyl-3-(4-tert.-butylphenyl)propanal oder 2,4-Dimethyl-3-cyclohexen-

carbaldehyd; 6-Isopropylchinolin; 6-Isobutylchinolin; 6-sec.-Butylchinolin; Indol; Skatol; 2-Methoxy-3-isopropylpyrazin; 2-Isobutyl-3-methoxypyrazin;

der Phenole, Phenylether oder Phenylester wie z.B. Estragol; Anethol; Eugenol; Eugenylmethylether; Isoeugenol; Isoeugenylmethylether; Thymol; Carvacrol; Diphenylether; beta-Naphthylmethylether; beta-Naphthylethylether; beta-Naphthylisobutylether; 1,4-Dimethoxybenzol; Eugenylacetat; 2-Methoxy-4-methylphenol; 2-Ethoxy-5-(1-propenyl)phenol; p-Kresylphenylacetat;

der heterocyclischen Verbindungen wie z.B. 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-2H-furan-3-on; 2-Ethyl-4-hydroxy-5-methyl-2H-furan-3-on; 3-Hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-on; 2-Ethyl-3-hydroxy-4H-pyran-4-on;

der Lactone wie z.B. 1,4-Octanolid; 3-Methyl-1,4-octanolid; 1,4-Nonanolid; 1,4-Decanolid; 8-Decen-1,4-olid; 1,4-Undecanolid; 1,4-Dodecanolid; 1,5-Decanolid; 1,5-Dodecanolid; 1,15-Pentadecanolid; cis- und trans-11-Pentadecen-1,15-olid; cis- und trans-12-Pentadecen-1,15-olid; 1,16-Hexadecanolid; 9-Hexadecen-1,16-olid; 10-Oxa-1,16-hexadecanolid; 11-Oxa-1,16-hexadecanolid; 12-Oxa-1,16-hexadecanolid; Ethylen-1,12-dodecandioat; Ethylen-1,13-tridecandioat; Cumarin; 2,3-Dihydrocumarin; Octahydrocumarin.

Erfindungsgemäße Parfümöle, die einen oder mehrere erfindungsgemäß als Fragrance Precursor zu verwendenden Verbindungen der Formel (I) enthalten, können in flüssiger Form, unverdünnt oder mit einem Lösungsmittel verdünnt für Parfümierungen eingesetzt werden. Geeignete Lösungsmittel hierfür sind z.B. Ethanol, Isopropanol, Diethylenglycolmonoethylether, Glycerin, Propylenglycol, 1,2-Butylenglycol, Dipropylenglycol, Diethylphthalat, Triethylcitrat, Isopropylmyristat usw.

Des weiteren können erfindungsgemäße Parfümöle, die eine oder mehrere erfindungsgemäße als Fragrance Precursor zu verwendende Verbindungen der Formel (I) enthalten, an einem Trägerstoff adsorbiert sein, der sowohl für eine feine Verteilung der Riechstoffe im Produkt als auch für eine kontrollierte Freisetzung bei der Anwendung sorgt. Derartige Träger können poröse anor-

ganische Materialien wie Leichtsulfat, Kieselgele, Zeolithe, Gipse, Tone, Tongranulate, Gasbeton usw. oder organische Materialien wie Hölzer und Cellulose-basierende Stoffe sein.

5 Erfindungsgemäße Parfümöle, die eine oder mehrere erfindungsgemäß als Fragrance Precursor zu verwendende Verbindungen der Formel (I) enthalten, können auch mikroverkapselt, sprühgetrocknet, als Einschluss-Komplex oder als Extrusions-Produkt vorliegen und in dieser Form dem zu parfümierenden Produkt hinzugefügt werden.

10 Gegebenenfalls können die Eigenschaften der derart modifizierten Parfümöle durch sogenanntes „Coaten“ mit geeigneten Materialien im Hinblick auf eine gezieltere Duftfreisetzung weiter optimiert werden, wozu vorzugsweise wachsartige Kunststoffe wie z.B. Polyvinylalkohol verwendet werden.

15 Die Mikroverkapselung der Parfümöle kann beispielsweise durch das sogenannte Koazervationsverfahren mit Hilfe von Kapselmaterialien z.B. aus polyurethan-artigen Stoffen oder Weichgelatine, erfolgen. Die sprühgetrockneten Parfümöle können beispielsweise durch Sprühtrocknung einer das Parfümöhl enthaltenden Emulsion, bzw. Dispersion hergestellt werden, wobei als Trägerstoffe modifizierte Stärken, Proteine, Dextrin und pflanzliche Gummen verwendet werden können. Einschluss-komplexe können z.B. durch Eintragen von Dispersionen von dem Parfümöhl und Cyclodextrinen oder Harnstoffderivaten in ein geeignetes Lösungsmittel, z.B. Wasser, hergestellt werden. Extrusions-Produkte können durch Verschmelzen der Parfümöle mit einem geeigneten wachsartigen Stoff und durch Extrusion mit nachfolgender Erstarrung, gegebenenfalls in einem geeigneten Lösungsmittel, z.B. Isopropanol, erfolgen.

25 In Parfümkompositionen beträgt die eingesetzte Menge der erfindungsgemäßen als Fragrance Precursor zu benutzenden Verbindungen der Formel (I) 0,01 bis 75 Gew.%, vorzugsweise 0,05 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt ist eine Einsatzmenge von 0,5 bis 20 %, bezogen auf das gesamte Parfümöhl.

Parfümöle, die die erfindungsgemäßen als Fragrance Precursor zu benutzenden Verbindungen der Formel (I) enthalten, können in konzentrierter Form, in Lösungen oder in oben beschriebener modifizierter Form für die Herstellung von kosmetischen Pflege-Produkten verwendet werden. Hierbei insbesondere für Haarpflege- oder Waschprodukte, in denen die Stabilität von Aldehyden oder Ketonen gering ist und bei denen (a) durch die unmittelbare Anhebung des pH-Wertes von einem sauren pH-Wert in den alkalischen Bereich mit einem resultierenden pH-Wert ≥ 8.5 oder (b) durch Zugabe von Wasser, eine Aktivierung und somit eine nahezu spontane Freisetzung des Aldehyds oder Ketons bewirkt wird. Als Beispiele seien hier genannt: Körperpflegemittel wie z.B. feste und flüssige Seife, Bleichcremes, Aknecremes, Haarpflegeprodukte wie z.B. festigende Haarlotionen, permanente Haarfärbemittel, Deodorantien und Antiperspirantien wie z.B. Deo- und Antiperspirantsticks.

Bevorzugt können Parfümöle, die die erfindungsgemäßen als Fragrance Precursor zu benutzenden Verbindungen der Formel (I) enthalten, in konzentrierter Form, in Lösungen oder in oben beschriebener modifizierter Form für die Herstellung von Haarpflegeprodukten und Körperpflegemitteln und hierbei insbesondere für die Herstellung von permanenten Haarfärbemitteln eingesetzt werden.

Weiterhin können Parfümöle, die die erfindungsgemäßen als Fragrance Precursor zu benutzenden Verbindungen der Formel (I) enthalten, in konzentrierter Form, in Lösungen oder in oben beschriebener modifizierter Form für die Herstellung von z.B. Haushaltprodukten, wie Fußbodenreinigern, Fensterglasreiniger, Bad- und Sanitärreiniger, festen und flüssigen WC-Reiniger, flüssigen Waschmittel, pulverförmigen Waschmittel, Wäschevorbehandlungsmittel wie Bleichmittel, Einweichmittel und Fleckenentferner, Waschetabletten, Desinfektionsmittel, Oberflächendesinfektionsmittel eingesetzt werden.

Bevorzugt können Parfümöle, die die erfindungsgemäßen als Fragrance Precursor zu benutzenden Verbindungen der Formel (I) enthalten, in konzen-

trierter Form, in Lösungen oder in oben beschriebener modifizierter Form für die Herstellung von flüssigen Waschmitteln eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß als Fragrance Precursor zu verwendenden Verbindungen der Formel (I), können nach dem Fachmann wohlvertrauten Methoden hergestellt werden. Die Enolester der Formel (I) worin R^2 eine (a) verzweigte oder unverzweigte C_1 bis C_3 Alkylgruppe oder (b) verzweigte oder unverzweigte C_2 bis C_3 Alkylengruppe bedeutet, werden nach der Vorschrift aus D.P. Simmons et al., Helv. Chim. Acta 71, 1000 (1988) hergestellt. Die Enolester der Formel (I) worin R^2 eine (a) verzweigte oder unverzweigte C_4 Alkylgruppe oder (b) verzweigte oder unverzweigte C_4 Alkylengruppe bedeutet, werden nach der Vorschrift aus P. Duhamel et al., J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1993, 2509 hergestellt.

Die folgenden, nicht limitierenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1:

Herstellung von (E/Z)-Essigsäure-(2,4-dimethylcyclohex-3-enylden)methylester

Man legt 2,4-Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd (13.82 g, 100.0 mmol), Natriumacetat (1.54 g, 18.5 mmol) und Triethylamin (21.27 g, 210.0 mmol) in Essigsäureanhydrid (150 ml) vor und erhitzt für 6 Stunden auf 120°C. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) lässt man abkühlen, gießt die Reaktionslösung in Eiswasser (100 ml) und extrahiert die wässrige Phase mit Ether (150 ml) und Cyclohexan (150 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden je 1x mit 2M NaOH (100 ml) und Wasser (100 ml) gewaschen, anschließend über Na_2SO_4 getrocknet, abfiltriert und einrotiert. Nach fraktionierter Destillation (60.0-61.6 °C, 0.25 mbar) erhält man 17.5 g (E/Z)-Essigsäure-(2,4-dimethylcyclohex-3-enylden)methylester als farbloses Öl.

E/Z-Isomerenverhältnis = 1:1.

Spektroskopische Daten entsprechen dem E-Isomeren:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.10 (d, 7.1 Hz, 3H), 1.64-1.67 (m, 3H), 1.97-2.05 (m, 2H), 2.14 (s, 3H), 2.43 (ddd, J = 0.6, 7.2, 13.2 Hz, 1H), 2.49 (ddd, J = 0.9, 5.7, 13.2 Hz, 1H), 3.18-3.28 (m, 1H), 5.26-5.31 (m, 1H), 7.00 (q, 1.1 Hz, 1H).

5 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 20.7, 20.8, 21.4, 23.3, 30.9, 33.4, 125.5, 126.7, 128.0, 133.3, 168.4.

Beispiel 2:

Herstellung von (E/Z)-Isobuttersäure-(2,4-dimethylcyclohex-3-enyliden)methylester

10 Die Herstellung von (E/Z)-2-Methylpropionsäure-(2,4-dimethylcyclohex-3-enyliden)methylester erfolgt analog Beispiel 1, wobei Isobuttersäureanhydrid anstatt Essigsäureanhydrid eingesetzt wurde.

E/Z-Isomerenverhältnis = 1:1.

Spektroskopische Daten entsprechen dem E-Isomeren:

15 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.07 (d, 7.1 Hz, 3H), 1.22 (d, J = 7.0 Hz, 6H), 1.64-1.67 (m, 3H), 1.98-2.05 (m, 2H), 2.36 (ddd, J = 0.7, 7.3, 13.4 Hz, 1H), 2.48 (ddd, J = 0.9, 6.1, 13.4 Hz, 1H), 2.62 (sep, J = 7.0 Hz, 1H), 3.20-3.26 (m, 1H), 5.26-5.31 (m, 1H), 7.00 (q, 1.1 Hz, 1H).

20 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 18.8 (2C), 20.7, 23.5, 23.8, 29.9, 31.3, 34.0, 125.5, 126.6, 127.5, 133.3, 174.1.

Beispiel 3:

Herstellung von (E/Z)-Pivalinsäure-(2,4-dimethylcyclohex-3-enyliden)methylester

Man legt (E/Z)-Essigsäure-(2,4-dimethylcyclohex-3-enyliden)methylester (26.27 g, 145 mmol) in THF (200 ml) vor, kühlt auf -70°C ab, und gibt Kalium-tert-butanolat (24.75 g, 220 mmol), gelöst in THF (100 ml), hinzu. Jetzt lässt man 60 Minuten bei -70°C nachrühren, bevor man Pivalinsäurechlorid (26.57 g, 220 mmol), gelöst in THF (60 ml), zugibt und anschließend noch weitere 120 Minuten nachrühren lässt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) gießt man die Reaktionslösung auf ges. NaHCO_3 -Lösung (250 ml), trennt die Phasen und extrahiert die wässrige Phase noch 2x mit Ether (250 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet, abfiltriert und eingeengt. Das erhaltene Rohprodukt wird mittels Flashchromatographie (Cyclohexan/EtOAc = 60:1, $R_f = 0.23$) gereinigt, und man erhält 24.50 g eines farblosen Öls.

E/Z-Isomerenverhältnis = 2:1.

Spektroskopische Daten entsprechen dem E-Isomeren:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.08 (d, 7.1 Hz, 3H), 1.25 (s, 9H), 1.66-1.68 (m, 3H), 1.97-2.05 (m, 2H), 2.38 (ddd, $J = 0.6, 7.2, 13.2$ Hz, 1H), 2.49 (ddd, $J = 0.9, 5.7, 13.2$ Hz, 1H), 3.19-3.28 (m, 1H), 5.27-5.31 (m, 1H), 6.90 (q, 2.2 Hz, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 21.3, 23.5, 23.8, 27.1 (3C), 30.0, 31.2, 38.8, 125.5, 126.5, 127.7, 133.4, 175.5.

Beispiel 4:

Herstellung von (1E/Z)-Essigsäuredec-1-enylester

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 1, wobei Decanal anstatt 2,4-Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd eingesetzt wurde. Siehe auch P.Z. Bedoukian, J. Am. Chem. Soc. 79, 889-892, (1957).

Beispiel 5:

Herstellung von (1E/Z)-Isobuttersäuredec-1-enylester

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 1, wobei Decanal anstatt 2,4-Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd und Isobuttersäureanhydrid anstatt Essigsäureanhydrid eingesetzt wurde.

Beispiel 6:

Herstellung von (1E/Z)-Pivalinsäuredec-1-enylester

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 3, wobei (1E/Z)-Essigsäuredec-1-enylester anstatt (E/Z)-Essigsäure-(2,4-dimethylcyclohex-3-enyliden)methylester eingesetzt wurde.

Beispiel 7:

Herstellung von (1E/Z)-Essigsäure-3-methyl-5-phenylpent-1-enylester

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 1, wobei 3-Methyl-5-phenylpentanal anstatt 2,4-Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd eingesetzt wurde.

Beispiel 8:

Herstellung von (1E/Z)-Isobuttersäure-3-methyl-5-phenylpent-1-enylester

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 1, wobei 3-Methyl-5-phenylpentanal an-
5 statt 2,4-Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd und Isobuttersäureanhydrid
anstatt Essigsäureanhydrid eingesetzt wurde.

Beispiel 9:

Herstellung von (1E/Z)-Pivalinsäure-3-methyl-5-phenylpent-1-enylester

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 3, wobei (1E/Z)-Essigsäure-3-methyl-5-
10 phenylpent-1-enylester anstatt (E/Z)-Essigsäure-(2,4-dimethylcyclohex-3-
enyliden)methylester eingesetzt wurde.

Beispiel 10:

**Herstellung von (1E/Z)-Essigsäure-3-(4-tert-butylphenyl)-2-methylprop-1-
enylester**

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 1, wobei 3-(4-tert-Butylphenyl)-2-
15 methylpropanal anstatt 2,4-Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd eingesetzt
wurde. Siehe auch JP 5514137 A1.

Beispiel 11:

**Herstellung von (1E/Z)-Isobuttersäure-3-(4-tert-butylphenyl)-2-
20 methylprop-1-enylester**

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 1, wobei 3-(4-tert-Butylphenyl)-2-
methylpropanal anstatt 2,4-Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd und Isobut-
tersäureanhydrid anstatt Essigsäureanhydrid eingesetzt wurde.

Beispiel 12:

Herstellung von (1E/Z)-Pivalinsäure-3-(4-tert-butylphenyl)-2-methylprop-1-enylester

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 3, wobei (1E/Z)-Essigsäure-3-(4-tert-butylphenyl)-2-methylprop-1-enylester anstatt (E/Z)-Essigsäure-(2,4-dimethylcyclohex-3-enyliden)methylester eingesetzt wurde.

Beispiel 13:

Herstellung von (1E/Z)-Essigsäure-3-(1,3-benzodioxol-5-yl)-2-methylprop-1-enylester

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 1, wobei 3-(1,3-Benzodioxol-5-yl)-2-methylpropanal anstatt 2,4-Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd eingesetzt wurde.

Beispiel 14:

Herstellung von (1E/Z)-Isobuttersäure-3-(1,3-benzodioxol-5-yl)-2-methylprop-1-enylester

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 1, wobei 3-(1,3-Benzodioxol-5-yl)-2-methylpropanal anstatt 2,4-Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd und Isobuttersäureanhydrid anstatt Essigsäureanhydrid eingesetzt wurde.

Beispiel 15:

Herstellung von (1E/Z)-Pivalinsäure-3-(1,3-benzodioxol-5-yl)-2-methylprop-1-enylester

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 3, wobei (1E/Z)-Essigsäure-3-(1,3-benzodioxol-5-yl)-2-methylprop-1-enylester anstatt (E/Z)-Essigsäure-(2,4-dimethylcyclohex-3-enyliden)methylester eingesetzt wurde.

Beispiel 16:

Herstellung von (1E/Z)-Essigsäure-dodec-1-enylester

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 1, wobei Dodecanal anstatt 2,4-Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd eingesetzt wurde. Siehe auch P.Z. Be-
dougian, J. Am. Chem. Soc. 79, 889-892, (1957).

Beispiel 17:

Herstellung von (1E/Z)-Isobuttersäure-dodec-1-enylester

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 1, wobei Dodecanal anstatt 2,4-Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd und Isobuttersäureanhydrid anstatt Essigsäureanhydrid eingesetzt wurde.

Beispiel 18:

Herstellung von (1E/Z)-Pivalinsäure-dodec-1-enylester

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 3, wobei (1E/Z)-Essigsäure-dodec-1-enylester anstatt (E/Z)-Essigsäure-(2,4-dimethylcyclohex-3-enyliden)methylester eingesetzt wurde.

Beispiel 19:

Herstellung von (1E/Z)-Essigsäure-2,6-dimethylhepta-1,5-dienylester

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 1, wobei 2,6-Dimethylhept-5-enal anstatt 2,4-Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd eingesetzt wurde. Siehe auch JP 55015433 B4.

Beispiel 20:

Herstellung von (1E/Z)-Isobuttersäure-2,6-dimethylhepta-1,5-dienylester

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 1, wobei 2,6-Dimethylhept-5-enal anstatt
5 2,4-Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd und Isobuttersäureanhydrid anstatt
Essigsäureanhydrid eingesetzt wurde.

Beispiel 21:

Herstellung von (1E/Z)-Pivalinsäure-2,6-dimethylhepta-1,5-dienylester

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 3, wobei (1E/Z)-Essigsäure-2,6-
10 dimethylhepta-1,5-dienylester anstatt (E/Z)-Essigsäure-(2,4-dimethylcyclohex-
3-enyliden)methylester eingesetzt wurde.

Beispiel 22:

Herstellung von (1E/Z,3E/Z)-Essigsäure-hexa-1,3-dienylester

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 1, wobei (3E)-Hex-3-enal anstatt 2,4-
15 Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd eingesetzt wurde. Siehe auch B.M.
Trost et al. J. Am. Chem. Soc. 100, 3930-3931, (1978).

Beispiel 23:

Herstellung von (1E/Z,3E/Z)-Isobuttersäure-hexa-1,3-dienylester

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 1, wobei (3E)-Hex-3-enal anstatt 2,4-
20 Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd und Isobuttersäureanhydrid anstatt Es-
sigsäureanhydrid eingesetzt wurde.

Beispiel 24:

Herstellung von (1E/Z,3E/Z)-Pivalinsäure-hexa-1,3-dienylester

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 3, wobei (1E/Z,3E/Z)-Essigsäure-hexa-1,3-dienylester anstatt (E/Z)-Essigsäure-(2,4-dimethylcyclohex-3-enyliden)methylester eingesetzt wurde.

Beispiel 25:

Herstellung von (1E/Z,5Z)-Essigsäure-octa-1,5-dienylester

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 1, wobei (5Z)-Oct-5-enal anstatt 2,4-Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd eingesetzt wurde.

Beispiel 26:

Herstellung von (1E/Z,6Z)-Essigsäure-nona-1,6-dienylester

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 1, wobei (6Z)-Non-6-enal anstatt 2,4-Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd eingesetzt wurde.

Beispiel 27:

Herstellung von (1E/Z)-Essigsäure-3-(4-isopropylphenyl)-2-methylprop-1-enylester

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 1, wobei 3-(4-Isopropylphenyl)-2-methylpropanal anstatt 2,4-Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd eingesetzt wurde. Siehe auch US 3023247.

Beispiel 28:

Herstellung von (1E/Z)-Essigsäure-2,6,10-trimethylundeca-1,9-dienylester

Die Synthese erfolgt analog Beispiel 1, wobei 2,6,10-Trimethylundec-9-enal
5 anstatt 2,4-Dimethylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd eingesetzt wurde.

Die erfindungsgemäß als Fragrance Precursor zu verwendenden Verbindun-
gen der Formel (I) wurden in zahlreiche Verbraucherprodukte eingearbeitet
und deren anwendungstechnische Eigenschaften mit verschiedenen Metho-
den untersucht. Bei der Herstellung der Formulierungen für die Verbraucher-
10 produkte wurden molare Äquivalente der Aldehyde oder Ketone einerseits in
Form der Enolester bzw. andererseits in Form der freien Aldehyde oder Keto-
ne eingesetzt, um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

Methode 1: Lagerstabilität

Die Lagerstabilität eines Riechstoffes bzw. eines Fragrance Precursors wird
15 durch die prozentuale Menge des nach Lagerung noch vorhandenen Stoffes
definiert.

$$\frac{\text{Menge nach der Lagerung}}{\text{Menge vor der Lagerung}} * 100\% = \text{Lagerstabilität [\%]}$$

Zur Bestimmung und zum Vergleich der Lagerstabilität werden sowohl der
Fragrance Precursor und die korrespondierenden Aldehyde oder Ketone in
20 separate Muster der gleichen Formulierung eines Verbraucherproduktes wie
z.B. Haarfärbemittel oder Seife eingearbeitet. Anschließend werden die sepa-
raten Muster in Portionen geteilt. Die eine Portion der Muster wird unverzüg-
lich einer geeigneten Extraktion und einer analytischen Messung unterzogen,
um die Menge an Fragrance Precursor bzw. Aldehyd oder Keton vor der La-
25 gerung zu bestimmen. Bei der analytischen Untersuchung durch z.B.

Gaschromatographie wird zur Quantifizierung ein geeigneter Standard verwendet. Die zweite Portion wird einer Lagerung bei erhöhter Temperatur für eine definierte Zeit unterzogen und anschließend mit den gleichen Methoden extrahiert und quantifiziert.

5 **Beispiel 29: Permanentes Haarfärbemittel**

(a) Stabilität in der Entwicklermasse:

Die Formulierung der Entwicklermasse enthält typischerweise Wasser, Wasserstoffperoxid, Säuren wie z.B. Phosphorsäure, Citronensäure usw., Verdicker, Emulgatoren, Konservierungsmittel, Komplexbildner, Silikone, Lösungsmittel und weitere Hilfsstoffe.

10 Zu Chargen der Entwicklerformulierung werden die Fragrance Precursoren (siehe Tabelle 1) in einer Dosierung von 1% gegeben, und für einen Monat bei 40°C gelagert.

Tabelle 1: Lagerstabilität von Fragrance Precursoren in Entwicklerrasse

Fragrance Precursor	Stabilität [%] 0 Tage	Stabilität [%] 13 Tage	Stabilität [%] 28 Tage
(1E/Z)-Essigsäuredec-1-enylester	100	100	98
(1E/Z)-Essigsäure-3-methyl-5-phenylpent-1-enylester	100	100	100
(1E/Z)-Essigsäure-3-(4-tert-butylphenyl)-2-methylprop-1-enylester	100	100	97
(E/Z)-Isobuttersäure-(2,4-dimethylcyclohex-3-enyliden)methylester	100	100	100
(1E/Z)-Isobuttersäure-3-(1,3-benzodioxol-5-yl)-2-methylprop-1-enylester	100	100	100
(1E/Z)-Isobuttersäure-dodec-1-enylester	100	100	100
(E/Z)-Pivalinsäure-(2,4-dimethylcyclohex-3-enyliden)methylester	100	100	100
(1E/Z)-Pivalinsäure-3-(4-tert-butylphenyl)-2-methylprop-1-enylester	100	100	100
(1E/Z)-Pivalinsäure-dodec-1-enylester	100	100	100

Die Fragrance Precursor sind über den einmonatigen Zeitraum farblich, geruchlich und analytisch stabil.

(b) Freisetzungsrte während der Haarfärbung:

Zur Bestimmung der Hydrolysegeschwindigkeit wurden verschiedene Fragrance Precursor (siehe Tabelle 2) in einer Konzentration von jeweils 0,3% zu der Entwicklermasse gegeben. Anschließend fügt man zu der Entwicklermasse im Verhältnis 1:1 die ammoniakalische Färbemasse, welche sich aus 2 bis 16 % Ammoniak und/oder Ersatzstoffen wie z.B. Alkanolamine, insbesondere Monoethanolamin, Wasser, Verdicker, Emulgator, Konsistenzbildner, Reaktivfarbstoffe, Lösungsmittel, Komplexbildner, Stabilisatoren und Konservierungsmittel zusammensetzt, hinzu. Jetzt werden in definierten zeitlichen Abständen Proben aus der Haarfärbemasse entnommen, die Proben werden sofort neutralisiert, mit Lösungsmittel extrahiert und der Gehalt an Fragrance Precursor und freigesetztem Aldehyd oder Keton mittels Gaschromatographie unter Verwendung eines internen und externen Standards bestimmt.

Tabelle 2: Analytisch bestimmte Aldehydfreisetzung während der Haarfärbung

Aldehyde	Maximale Aldehydkonzentration in [%] nach				
	1 Min.	5 Min.	10 Min.	20 Min.	30 Min.
2,4-Di-methylcyclohex-3-en-1-carbaldehyd freigesetzt aus Beispiel 1	65	100	100	75	70
3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methylpropanal freigesetzt aus Beispiel 10	29	91	100	83	80
3-Methyl-5-phenylpentanal freigesetzt aus Beispiel 7	90	100	87	87	84
Decanal freigesetzt aus Beispiel 4	13	92	100	92	84
3-(1,3-Benzodioxol-5-yl)-2-methylpropanal freigesetzt aus Beispiel 13	29	100	91	85	82

Die Fragrance Precursor in der Formulierung für Haarfärbung zeigten nach Vereinigung der Entwicklermasse mit der ammoniakalischen Haarfärbelösung eine nahezu spontane Hydrolyse zu den korrespondierenden Aldehyden. Bereits nach 5 Minuten waren aus allen Fragrance Precursoren nahezu 100% der maximalen Aldehydkonzentration entstanden.

(c) Geruchliche Beurteilung:

Die geruchliche Stärke der einzelnen freigesetzten Aldehyde wurde sensorisch von der Haarsträhne bestimmt. Die Skala der sensorischen Intensität reicht von 1,0 = geruchslos bis zu 9,0 = sehr stark. Die Entwickler wurden analog dem unter (b) beschriebenen Experiment hergestellt, nach Zusammenführung der einzelnen Entwickler mit der ammoniakalischen Färbemasse wurde die resultierende Haarfärbemasse auf die Haarsträhnen aufgetragen und von einem Panel (5 Personen) die geruchliche Intensität der freigesetzten Aldehyde nach bestimmten Zeitintervallen bestimmt.

Tabelle 3: Sensorisch bestimmte Aldehydintensität während der Haarfärbung

Aldehyde	Aldehydintensität nach						
	2 Min.	4 Min.	6 Min.	8 Min.	10 Min.	15 Min.	30 Min.
2,6-Dimethylhept-5-enal freigesetzt aus Beispiel 19	5.5	5.7	5.7	5.5	5.3	5.3	5.0
Dodecanal freigesetzt aus Beispiel 16	5.2	5.0	4.8	4.5	3.9	3.3	3.0
Decanal freigesetzt aus Beispiel 4	5.7	6.0	6.2	6.0	5.0	4.6	4.3
(6Z)-Non-6-enal freigesetzt aus Beispiel 26	5.2	4.7	4.0	3.8	3.7	3.9	3.3
(5Z)-Oct-5-enal freigesetzt aus Beispiel 25	7.0	7.2	6.8	6.8	6.7	5.9	4.8

5 Die Fragrance Precursor in der Formulierung für Haarfärbung zeigten nach Vereinigung der Entwicklermasse mit der ammoniakalischen Haarfärbelösung eine nahezu spontane Hydrolyse zu den korrespondierenden Aldehyden. Bereits nach 4 Minuten haben die freigesetzten Aldehyde ihre maximale Intensität erreicht.

10 Hieraus ergibt sich überraschenderweise ein erheblicher Vorteil in der Verwendung der erfindungsgemäß als Fragrance Precursor zu verwendenden Verbindungen der Formel (I) zur gezielten Freisetzung von Aldehyden oder Ketonen in Parfümölen für alkalische Haarfärbemittel.

Beispiel 30: Seife

15 Die folgende Seifenformulierung kann nach allgemein bekannten Methoden hergestellt werden. Die Angaben beziehen sich auf Gewichtsprozent. Die erhaltenen Seifen A und B wurden sowohl direkt als auch nach Lagerung für vier Wochen zum Waschen verwendet bzw. analytisch untersucht.

Tabelle 4: Seifenformulierung

Inhaltsstoffe		A	B
Seifenbase	Sodium Tallowate	60,0	60,0
Seifenbase	Sodium Cocoate	27,0	27,0
	Glycerine	2,0	2,0
	Sodium Chloride	0,5	0,5
Stabilisator	Tetrapotassium Etidronate	0,3	0,3
Stabilisator	Tocopherol	0,1	0,1
Färbemittel	Titanium Dioxide	0,1	0,1
	Water	7,0	7,0
	Diethylphtalat (DEP)	2,4	2,4
Beispiel 5	(1E/Z)-Isobuttersäuredec-1-enylester	0,60	
	n-Decanal		0,60

(a) Geruchliche und farbliche Beurteilung:

Die Seifenformulierungen A und B wurden für ca. drei Monate bei Raumtemperatur gelagert.

5

Die erfindungsgemäße Seife A welche den Fragrance Precursor (1E/Z)-Isobuttersäuredec-1-enylester beinhaltet, zeigte farblich nicht oder nur geringfügige Veränderung, während die (Vergleichs-)Seife B eine gelbliche bzw. graue Verfärbung hatte. Durch die Verwendung des Fragrance Precursors wird somit eine hohe Farbstabilität erzielt.

10

Nach der Lagerung wurden jeweils 1g der Seifen in 100g handwarmen Wasser aufgelöst bzw. die Seifenstücke zum Waschen von Haut verwendet.

5 In allen Fällen war der Dufteindruck über der wässrigen Lösung der erfindungsgemäßen Seife A, welche den Fragrance Precursor beinhaltet, deutlich stärker als der Dufteindruck der Seife B, welche den freien Aldehyd beinhaltet.

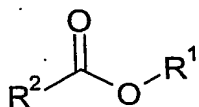
Der Dufteindruck von der gewaschenen Haut, welche mit der Seife A gewaschen wurde, war ebenfalls höher als der Dufteindruck nach Waschen mit der Seife B.

(b) Lagerstabilität:

10 Die Seifenformulierungen A und B wurden für ca. einen Monat bei Raumtemperatur in der Dunkelheit gelagert. Das Depotpräparat in der erfindungsgemäßen Seife A zeigte eine deutlich höhere Lagerstabilität als der korrespondierende Aldehyd in (Vergleichs-)Seife B.

Ansprüche

1. Verwendung einer Verbindung der Formel I



in der

5 R^1 der Rest (a) der Enolform eines Aldehyds mit 6 oder mehr C-Atomen oder
(b) eines Ketons mit 10 oder mehr C-Atomen ist

und

R^2 eine (a) verzweigte oder unverzweigte C_1 bis C_4 Alkylgruppe oder (b) verzweigte oder unverzweigte C_2 bis C_4 Alkylengruppe ist,

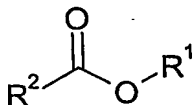
10 als Riechstoff-Prekursor.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei R^2 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, iso-Butyl und tert.-Butyl, Ethenyl, Methylethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 1-Butenyl und 3-Butenyl.

15 3. Verwendung nach Anspruch 2, wobei R^2 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, n-Propyl und iso-Butyl, Ethenyl, Methylethenyl, 1-Propenyl, 2-Methyl-1-propenyl und 1-Methyl-1-propenyl.

4. Verfahren zur Freisetzung eines Riechstoffs, mit folgenden Schritten:

- Bereitstellen einer Verbindung der Formel I



in der

R^1 der Rest (a) der Enolform eines Aldehyds mit 6 oder mehr C-Atomen oder
(b) eines Ketons mit 10 oder mehr C-Atomen ist

und

R^2 eine (a) verzweigte oder unverzweigte C_1 bis C_4 Alkylgruppe oder (b) verzweigte oder unverzweigte C_2 bis C_4 Alkylengruppe ist,

- Herstellen einer Formulierung, die die Verbindung der Formel I und ein Medium umfasst, so dass die Verbindung der Formel I in der Formulierung stabil ist,

- Behandeln der Formulierung, so dass die Verbindung der Formel I zerfällt und den Riechstoff freisetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei das Medium (a) sauer und oxidativ ist oder (b) alkalisch ist und einen Wassergehalt ≤ 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Mediums, besitzt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Behandlung der Formulierung umfasst, dass

- im Falle (a) der pH-Wert der Formulierung auf einen Wert $\geq 8,5$ angehoben wird

bzw.

- im Falle (b) der Wassergehalt der Formulierung auf > 10 Gew.-% angehoben wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, wobei die Formulierung

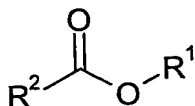
im Falle (a) aus der Gruppe ausgewählt ist, die besteht aus: Entwicklermasse für permanentes Haarfärbemittel, Dauerwellenfixierung, Bleichcreme, Akne-creme, Sanitärreiniger und Oberflächenreiniger

5 bzw.

im Falle (b) aus der Gruppe ausgewählt ist, die besteht aus Flüssigwaschmittel für Verpackungen in wasserlöslicher Folie, Deo- oder Antiperspirantsticks und Seifen.

8. Kosmetische, Wasch- und/oder Reinigungs-Formulierung, umfassend
10 oder bestehend aus:

- einer Verbindung der Formel I



in der

15 R^1 der Rest (a) der Enolform eines Aldehyds mit 6 oder mehr C-Atomen oder (b) eines Ketons mit 10 oder mehr C-Atomen

und

R^2 eine (a) verzweigten oder unverzweigte C_1 bis C_4 Alkylgruppe oder (b) verzweigte oder unverzweigte C_2 bis C_4 Alkylengruppe ist

sowie

20 - einem Medium bestehend aus weiteren bzw. den weiteren Formulierungsbestandteilen,

wobei der Anteil der Verbindung der Formel I an der Formulierung geringer ist als 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Formulierung, und wobei das Medium so ausgewählt ist, dass die Verbindung der Formel I in der Formulierung stabil ist.

5 9. Formulierung nach Anspruch 8, wobei das Medium (a) sauer und oxidativ ist oder (b) alkalisch ist und einen Wassergehalt ≤ 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Mediums, besitzt.

10. Formulierung nach Anspruch 9, wobei die Formulierung

10 im Falle (a) aus der Gruppe ausgewählt ist, die besteht aus: Entwicklermasse für permanentes Haarfärbemittel, Dauerwellenfixierung, Bleichcreme, Akne-creme, Sanitärreiniger und Oberflächenreiniger

bzw.

15 im Falle (b) aus der Gruppe ausgewählt ist, die besteht aus: Flüssigwaschmittel für Verpackungen in wasserlöslicher Folie, Deo- oder Antiperspirantsticks und Seifen.

11. Formulierung nach einem der Ansprüche 8 bis 10, wobei

(a) die Verbindung der Formel I in dem Medium dispergiert oder gelöst ist

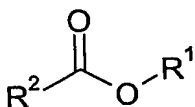
und/oder

20 (b) die Verbindung der Formel I als Bestandteil eines Parfümöls eingesetzt ist, das in dem Medium dispergiert oder gelöst ist,

wobei im Falle (b) das Parfümöl gegebenenfalls (i) an einem Trägerstoff adsorbiert, (ii) mikroverkapselt oder (iii) sprühgetrocknet ist oder (iv) als Einschluss-Komplex oder (v) Extrusions-Produkt eingesetzt ist oder (vi) gecoatet ist.

12. Parfümöl, umfassend

- eine Verbindung der Formel I



in der

- 5 R^1 der Rest (a) der Enolform eines Aldehyds mit 6 oder mehr C-Atomen oder (b) eines Ketons mit 10 oder mehr C-Atomen

und

R^2 eine (a) verzweigte oder unverzweigte C_1 bis C_4 Alkylgruppe oder (b) verzweigte oder unverzweigte C_2 bis C_4 Alkylengruppe ist

10 sowie

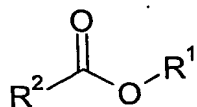
- einen oder mehrere Riechstoffe,

wobei der Anteil der Verbindungen der Formel I an dem Parfümöl mindestens 0,1 Gew-% beträgt, bezogen auf die Gesamtmasse des Parfümöls,

15 und wobei das Parfümöl gegebenenfalls (i) an einem Trägerstoff adsorbiert, (ii) mikroverkapselt oder (iii) sprühgetrocknet ist oder (iv) als Einschluss-Komplex oder (v) Extrusions-Produkt eingesetzt ist oder (vi) gecoatet ist.

Zusammenfassung

Beschrieben wird die Verwendung einer Verbindung der Formel I



in der

- 5 R^1 der Rest (a) der Enolform eines Aldehyds mit 6 oder mehr C-Atomen oder (b) eines Ketons mit 10 oder mehr C-Atomen ist

und

- R^2 eine (a) verzweigte oder unverzweigte C_1 bis C_4 Alkylgruppe oder (b) verzweigte oder unverzweigte C_2 bis C_4 Alkylengruppe ist,

- 10 als Riechstoff-Prekursor.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.